

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-102322

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 8/02			H01M 8/02	P
8/10			8/10	
// C08F 259/08	MQJ		C08F 259/08	MQJ
C08L 27/12	LGH		C08L 27/12	LGH
51/06	LLF		51/06	LLF
審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-199380

(22) 出願日 平成8年(1996)7月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-195590

(32) 優先日 平7(1995)7月31日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 592214302

株式会社イムラ材料開発研究所
愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地

(72) 発明者 根津 伸治

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会
社イムラ材料開発研究所内

(72) 発明者 植藤 正樹

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会
社イムラ材料開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の固体高分子電解質膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】低コスト、高イオン伝導性、高耐久性であり、しかも十分な強度を有する燃料電池用の高分子固体電解質膜を提供する。

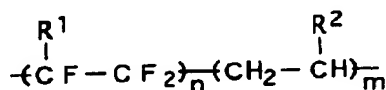
【解決手段】この固体電解質膜は炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体で形成された主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されている。この固体高分子電解質膜は、電池使用に充分な引っ張り強度を有し、柔軟性に優れ、電気抵抗が低く、極めて安価に作製できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜状であって、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体で形成された主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とからなる合成樹脂で構成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項2】 前記主鎖は

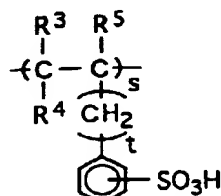
【化1】



(化1中、R¹ はフッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、R² は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、mは1以上の整数、nは1以上の整数を示す)で表され、

前記側鎖は

【化2】



(式2中R³、R⁴ およびR⁵ はそれぞれ水素原子または炭素数1～3のアルキル基、sは1以上の整数、tは0または1以上の整数を示す)で表される請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項3】 前記主鎖はエチレンー四フッ化エチレン共重合体である請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項4】 前記側鎖がスチレンスルホン酸重合体である請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項5】 前記主鎖がエチレンー四フッ化エチレン共重合体であり、かつ前記側鎖がスチレンスルホン酸重合体である請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項6】 前記主鎖を構成する部分100重量部に対して前記側鎖を構成する部分は10～150重量部である請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項7】 イオン交換容量が1.0～3.5ミリ当量/グラムである請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

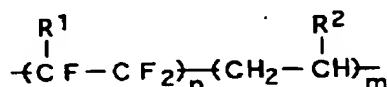
【請求項8】 含水率が30～200%である請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項9】 膜状の炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射した後に放射線の照射された該共重合体に重合性アルケニルベンゼンを接触させて該重合性アルケニルベンゼンのグラフト重合鎖である側鎖を形成するグラフト工程と、得られたグラフト重合体の該側鎖にスルホン酸基を導入

するスルホン酸導入工程と、からなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項10】 前記共重合体は

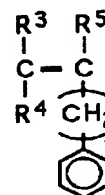
【化3】



(化3中、R¹ はフッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、R² は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、mは1以上の整数、nは1以上の整数を示す)で表され、

前記重合性アルケニルベンゼンは

【化4】



(化4中、R³、R⁴ およびR⁵ はそれぞれ水素原子または炭素数1～3のアルキル基、tは0または1以上の整数を示す)で表される請求項9記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項11】 放射線の照射量は1～100kGyである請求項9記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

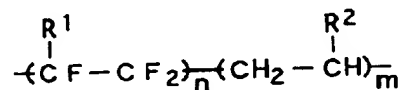
【請求項12】 前記グラフト工程は前記重合性アルケニルベンゼンの沸点以下の温度でなされる請求項9記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項13】 前記スルホン酸導入工程はフルオロスルホン酸またはクロロスルホン酸を用いてスルホン酸基を導入する工程である請求項9記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項14】 炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射した後に放射線の照射された該共重合体にスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンを接触させて該スルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンのグラフト重合鎖である側鎖を形成することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

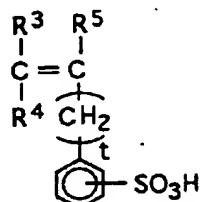
【請求項15】 前記共重合体は

【化5】



(化5中、R¹ はフッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、R² は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、mは1以上の整数、nは1以上の整数を示す)で表され、

前記スルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンは【化6】



(化6中、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子または炭素数1～3のアルキル基、 t は0または1以上の整数を示す)で表される請求項14記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項16】 放射線の照射量は1～100kGyである請求項14記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項17】 前記側鎖の形成は前記スルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンの沸点以下の温度でなされる請求項14記載の燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質型燃料電池は水素および酸素を燃料とする小型軽量電源として自動車その他への応用が有力視されている。かかる電池はイオン交換能を有する固体高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素は負極において電気化学的に酸化され、プロトンと電子を生成する。このプロトンは固体高分子電解質膜内を酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

【0003】電池の性能は正極および負極に用いられるガス拡散電極の性能と固体高分子電解質膜の性能に大きく左右される。固体高分子電解質膜に必要な性能は、より多くのプロトンを流すことである。このためにはイオン交換機能を与えるスルホン酸基をなるべく多く高分子膜中に導入することが重要であることが知られている。

【0004】従来からこの用途に用いられてきた固体高分子電解質膜の代表的なものは、デュボン社により開発されたフッ素系樹脂(商品名:ナフィオン)およびこの類似品である。ナフィオンはテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体をベースとしてイオン交換基としてスルホン酸基を有するものである。

【0005】しかしながらナフィオン等の膜において、電気抵抗を下げるために、イオン交換基であるスルホン

酸基の量を増やすにしたがい、膜が液化化してしまい、導入できるスルホン酸基の量には限界がある。また導入量とともに膜強度の低下も起こり、電気抵抗の低い膜では電池動作中に膜の破れなどの問題が発生する。このような理由からナフィオン等の膜では、1.1ミリ当量/グラムのイオン交換容量が上限となっており、さらにイオン伝導性の向上が望まれている。

【0006】ナフィオン等のイオン交換膜は食塩電解工業において実用化の実績があり、すぐれた化学的安定性を有することが知られているが、フッ素系の樹脂であるため非常に高価である。高分子電解質型燃料電池の自動車への応用を考えた場合、ナフィオン膜のコストは数十分の一から数百分の一程度まで低下しなければ、実用化には至らないと考えられる。

【0007】その他のものとして、放射線グラフト重合法により、ベースフィルムにスルホン酸基を導入することができる側鎖を導入して、固体高分子電解質膜を作製する試みがなされている。例えば、テフロン膜やテフロン共重合体フィルムにスチレン等をグラフトさせた後、グラフトされたポリスチレン重合鎖にスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜を作製する方法においては、下記の問題のため、十分な電池性能が達成されていない。

【0008】四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体膜(FEP)にスチレンを放射線グラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入した固体高分子電解質膜を用いて作製した電池においては、電池運転直後から、膜の分解によるスルホン酸基の脱離が起こり、この結果、電池内部抵抗が上昇し、数十時間の運転においても電池性能の大幅な低下が起こると報告されている(文献 Electrochimica Acta40,345 (1995))。また、イオン伝導性もナフィオンに比べて劣っているため、電池性能も不十分である。さらに膜の分解の原因として、グラフトされたスチレン重合鎖が電池運転条件下で十分な化学的安定性を有していないことが言及されている。

【0009】また、スルホン化されたスチレン重合鎖の化学的安定性は十分ではないとの認識を前提に、スチレンをフッ素化した α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンを四フッ化エチレン重合体膜あるいは四フッ化エチレン共重合体膜にグラフト重合させ、これをスルホン化して高分子イオン交換膜とする方法が知られている(米国特許第4012303号および第4605685号)。これらを高分子電解質型燃料電池へ応用した場合の動作特性については明らかにされていないが、本発明者らは、下記の問題があると判断している。

【0010】まず、第1に、フッ素化スチレン、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンは合成が難しいため、コストが高くなり、高分子電解質型燃料電池への応用には、前記ナフィオン等を用いた場合と同様のコストの問題がある。第2に、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレン

の放射線グラフト重合においては、反応性が低いため、グラフト反応で導入できる α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンの重量パーセントは50%以下にとどまる。その結果、多数のスルホン酸基を導入できないため、高分子電解質型燃料電池への応用に対して、ナフィオン等の高分子電解質膜では前記したイオン伝導性が不十分であるという問題は解決しない。

【0011】第3に、膜の柔軟性が不十分のため、電池の作製中あるいは運転中に膜の破壊が起こる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのようは事情に鑑みてなされたもので、低コスト、高イオン伝導性、高耐久性であり、しかも十分な強度を有する固体高分子電解質膜を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは放射線グラフト重合により、高分子電解質型燃料電池に必要な性能を有する固体高分子電解質膜を作製する方法を種々研究した結果、次の事柄を見出した。

(1) 四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)等の、水素原子を含まない完全にフッ素化された高分子膜にガンマ線などの放射線を照射してラジカルを生成させ、次いでスチレンなどの重合性のビニル化合物をグラフト重合させ、その後スルホン化反応によりスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜を作製した場合、この膜は非常に脆いものとなる。

【0014】まず、前記完全にフッ素化された高分子膜にガンマ線などの放射線を照射したのみで著しい膜強度の低下が認められる。さらに、グラフト反応、スルホン化反応を経過した後にはさらに一層の強度の低下が起こる。このため、完全にフッ素化された高分子膜を使用してイオン伝導性を有する膜を作製した場合、膜は非常に脆く、電池作製中あるいは電池運転中に破壊が起こり、電池の作製は事実上、不可能である。

【0015】また、強度低下を軽減するため、放射線照射量を下げて作製した膜においては、電池の作製および運転は可能であるが、電池運転直後から電池内部抵抗の上昇が認められ、明らかに膜の分解が生じている。

(2) 上記1と同様の現象は、四フッ化エチレン重合体膜(PTFE)あるいは四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体膜(PFA)を放射線グラフト重合のベースフィルムに用いた場合においてはさらに顕著に認められ、これらを用いての電池の作製は事実上不可能である。

(3) 上記(1)、(2)に対して、エチレン-四フッ化エチレン共重合体膜(ETFE)のような炭化水素を含む高分子膜を用いて、同様の放射線グラフト重合を行い、スチレンをグラフト重合させ、これをスルホン化して固体高分子電解質膜を作製した場合においては、電池製作および運転に必要とする十分な強度が維持され、ま

た、数百時間の電池運転においても膜の劣化は認められない。

【0016】上記した(3)の発見は特に本発明完成の基礎となったものであり重要である。なぜならば、放射線グラフト重合により作製したスチレングラフト膜の分解は、従来技術において考えられていたような、スチレングラフト鎖の分解により起こるというメカニズムではなく、ベースフィルムの性質に依存することを意味するからである。

【0017】したがって、スチレングラフト鎖の化学的安定性を補うためにフッ素化スチレン(α 、 β 、 β -トリフルオロスチレン)を使用する必要がなくなり、また、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンの場合に問題であった高コスト、およびイオン伝導性が不十分であるという問題を解決するからである。さらに、エチレン-四フッ化エチレン共重合体膜(ETFE)のような炭化水素を含む高分子膜では、放射線の照射による著しい劣化は生じないことを意味するからである。

【0018】上記の完全にフッ素化した高分子膜とフッ素化されていない炭化水素部位を含む高分子膜での放射線グラフト重合における差異を研究した結果、本発明者らは、さらに以下に記載することを見出した。

(4) 完全にフッ素化された高分子膜においては、放射線によるエネルギーにより主鎖の開裂が支配的に起こるため、スチレングラフト鎖は開裂した主鎖から生じた低分子量のフラグメントに結合しており、これが電池運転中に水に溶解して失われる。

(5) 一方、フッ素化された炭素骨格に、部分的に炭化水素部位を含む高分子膜においては、放射線照射により主鎖骨格中の炭化水素部分が分子間架橋を起こし、これにより、フッ素化された炭素骨格部での主鎖切断が起こっても、スチレングラフト鎖は架橋した巨大分子に結合しており、この場合は電池運転中に水に溶解して失われることがない。

【0019】以上の研究結果を基に、以下に示す高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜の発明に至った。すなわち、本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜は、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体で形成された主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されていることを特徴とする。

【0020】また、本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法は、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射した後に放射線の照射された該共重合体に重合性アルケニルベンゼンを接触させて該重合性アルケニルベンゼンのグラフト重合鎖である側鎖を形成するグラフト工程と、得られたグラフト重合体の該側鎖にスルホン酸基を導入するスルホン酸導入工程と、からなることを特徴とする。

【0021】他の本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜の製造方法は、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射した後に放射線の照射された該共重合体にスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンを接触させて該スルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンのグラフト重合鎖である側鎖を形成することを特徴とする。

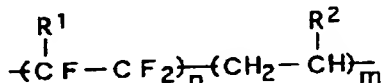
【0022】

【発明の実施の形態】本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜は、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体で形成された主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されていることを特徴とする。高分子電解質膜を構成する主鎖は、固体高分子電解質膜のベースとなるものであり、グラフト鎖を形成させるために用いられる。この主鎖は、炭化フッ素系部位と炭化水素系部位とからなり、前者は放射線照射によってラジカルを生成し、主としてグラフト反応の開始点となると考えられる。一方、後者も放射線照射によってラジカルを生成しグラフト反応の開始点となるが一部のラジカルはラジカル同士で再結合して架橋構造を形成すると考えられる。したがって、炭化フッ素系部位が放射線照射によって切断されることがあつても、炭化水素系部位の架橋による結合のため、主鎖自体は架橋して連続的に結合したものとなり、膜の強度を十分に保ちながら高グラフト率が達成可能となったものと考えている。

【0023】この炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体としては

【0024】

【化7】

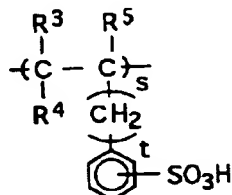


【0025】（以下、本発明の主鎖樹脂と称する。）を挙げることができる。この本発明の主鎖樹脂中、 R^1 はフッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、 m は1以上の整数、 n は1以上の整数を示す。本発明の主鎖樹脂中の R^1 、 R^2 の炭素数は3以下とし、 R^1 がフッ素原子で R^2 が水素原子であることが好ましい。なお、本発明の主鎖樹脂は固体高分子を形成する十分な大きさの m および n であることが必要である。

【0026】本発明の主鎖樹脂は種々の形態があるが、本発明においては膜の形態である。膜としての厚さはとくに限定はなく、充分の強度と低電気抵抗が達成されるように、目的にあわせて調整されればよい。本発明の主鎖樹脂に導入する側鎖はスルホン酸基を有する炭化水素からなる。このスルホン酸基を有する炭化水素側鎖として

【0027】

【化8】



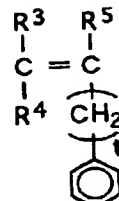
【0028】（以下、本発明の側鎖樹脂と称する。）を挙げることが出来る。側鎖は、得られる固体高分子電解質膜にイオン交換機能を導入するための成分である。本発明の側鎖樹脂中の R^3 、 R^4 および R^5 の炭素数があまりにも大きい場合には、側鎖が十分に形成されなくなる（重合が進まなくなる）ため、3以下とし、好ましくは R^3 と R^4 は水素原子、 R^5 は水素原子またはメチル基とする。

【0029】また、本発明の側鎖樹脂中の t は、0または1以上であればよく、とくに $t=0$ が好ましい。最も好ましいのは、 $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{水素原子}$ 、 $t=0$ である場合、即ち、スルホン酸基を有するスチレンのグラフト鎖となる場合である。さらに本発明の側鎖樹脂中の s は、1以上の整数であればよいが、後述するように、得られる膜に充分なグラフト率、イオン交換容量および含水率が達成されるように適宜調整することが好ましい。

【0030】かかる側鎖は、前記炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体主鎖に、

【0031】

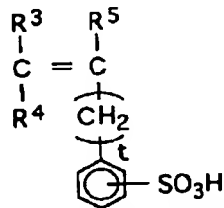
【化9】



【0032】で示される重合性アルケニルベンゼンあるいは

【0033】

【化10】



【0034】で示されるスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンをグラフトさせて形成する。これら重合性アルケニルベンゼンおよびスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼン中の R^3 、 R^4 および R^5 はそ

れぞれ水素原子または炭素数1〜3のアルキル基、 t は0または1以上の整数を示す。得られる膜のグラフト率は

$$\text{グラフト率}(\%) = \{ [\text{グラフト後の膜の重量}(\text{g}) - \text{グラフト前の膜の重量}(\text{g})] / [\text{グラフト前の膜の重量}(\text{g})] \} \times 100$$

で求められる。

【0035】適度なイオン交換容量や含水率をうるためには、グラフト率は10%以上、なかんづく20%以上となるように調整することが好ましい。また、得られる膜に適度な引っ張り強度、伸び、ガス非透過性、電極との接合性、耐酸化性などを付与するためには、グラフト率は150%以下、好ましくは130%以下、さらに好ましくは100%以下となるように調整することが望ましい。

【0036】得られる膜のイオン交換容量は
イオン交換容量(meq/g) = $[\text{膜が放出する} \text{H}^+ \text{の量}(\text{meq})] / [\text{膜の重量}(\text{g})]$

で求められる。得られる膜に十分な含水率、低電気抵抗を付与するためには、膜のイオン交換容量は1.0ミリ当量/グラム以上、なかんづく1.2ミリ当量/グラム以上となるよう調整することが好ましい。また、得られる膜に十分な引っ張り強度、伸び、電極との接合性、耐酸化性を付与するためには、イオン交換容量は3.5ミリ当量/グラム以下、なかんづく3.0ミリ当量/グラム以下となるように調整することが好ましい。

【0037】得られる膜の含水率は
含水率(%) = $\{ [\text{含水させた膜の重量}(\text{g}) - \text{乾燥させた膜の重量}(\text{g})] / [\text{乾燥させた膜の重量}(\text{g})] \} \times 100$

で求められる。得られる膜を用いた電池を運転させた際に、十分に発電させるためには、含水率は30%以上、なかんづく50%以上になるように調整することが好ましい。また得られる膜の寸法変化が大きくなり過ぎるのを防ぎ、膜の強度を十分に保つためには、含水率は200%以下、なかんづく150%以下になるように調整することが好ましい。

【0038】本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜は、次の二つの方法で製造される。一つの方法は、前記炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射したのち、前記重合性アルケニルベンゼンを接触させてこの重合性アルケニルベンゼンのグラフト重合鎖である側鎖を形成させ、その後得られたグラフト共重合体の側鎖にスルホン酸基を導入して製造するものである。他の方法は、重合性アルケニルベンゼンに代えて前記スルホン基を有する重合性アルケニルベンゼンを接触させる方法である。この場合には側鎖にスルホン酸基をもつため、後でスルホン化を要しない。

【0039】前記炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水

素系ビニルモノマーとの共重合体に放射線を照射することにより、かかる共重合体にラジカルが生成し、そのラジカルと前記重合性アルケニルベンゼンまたはスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンとが反応してグラフト鎖(側鎖)が形成される。前記放射線の照射量は、あまりにも少ない場合には、側鎖が十分に形成されなくなるため、1kGy以上、好ましくは5kGy以上、さらに好ましくは10kGy以上であることが望ましい。また、前記放射線の照射量が多すぎる場合には、前記炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体が破断して脆くなり、電池への使用に耐えられなくなる。このため、前記放射線の照射量は100kGy以下、好ましくは80kGy以下、さらに好ましくは50kGy以下であることが望ましい。

【0040】照射に使用される放射線の種類はとくに限定がなく、ガンマ線や加速電子線などを用いることができる。前記炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体と、重合性アルケニルベンゼン、またはスルホン酸基を有する重合性アルケニルベンゼンとを接触させる際には、真空下、不活性ガス雰囲気や大気中などで行われる。しかしながら、グラフト鎖を十分に形成させるためには、酸素によるラジカルの死滅を防ぐため、真空下または不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、その際、反応温度は得られる膜に十分な強度を保たせるため重合性アルケニルベンゼンの沸点以下とするのが好ましい。

【0041】炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体と重合性アルケニルベンゼンから得られたグラフト共重合体にスルホン酸基を導入する際には、種々のスルホン化剤を用いることで、真空下、不活性ガス雰囲気や大気中で行われる。その中でも効率よく十分なスルホン酸を導入し、得られる膜に十分な強度を保たせるためには、クロロスルホン酸またはフルオロスルホン酸、とくにクロロスルホン酸を用いることが好ましく、真空下または不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また、その際の反応温度は、得られる膜に十分な強度を保たせるため、50℃以下とするのが好ましい。

【0042】かくして得られた高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜は、従来の膜には見られない引っ張り強度や柔軟性を有し、また、ガス拡散電極と組み合わせた電池全体の電気抵抗も低く、製造コストも市販されているナフィオン(デュボン社製)に比べて極めて安価である。

【0043】

【実施例】つぎに本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜およびその製造方法を実施例にもとづいてさらに詳細に説明する。なお、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

実施例1

エチレン-四フッ化エチレン共重合体のフィルム(膜厚 $50\mu\text{m}$)をアセトンで洗浄したのち、放射線源としてコバルト60を用いて 2 kGy のガンマ線を照射した。

【0044】得られたフィルムをガラス反応管に入れたのち、スチレン 25 ml を加え、反応管の内部を十分に窒素で置換した。そののち、かかる反応管を 60°C の恒温槽に19時間浸漬した。反応後のフィルムをベンゼンで3回洗浄したのち、乾燥器を用いて乾燥させた。

【0045】乾燥後のフィルムを、クロロスルホン酸30部、(重量部、以下同様)と1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン70部の混合液に室温で30分間浸漬させたのち、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンで洗浄した。さらにイオン交換水でフィルムを洗浄し、 2 N の水酸化カリウム水溶液中で 100°C で30分間浸漬させ、その後 1 N の硫酸水溶液に 100°C で30分間浸漬させ、イオン交換水で十分に洗浄して膜を得た。

【0046】得られた膜の物性として、グラフト率、強度、比抵抗およびイオン交換容量を求めた。その結果を表1に示す。グラフト率は前記した方法で、グラフト前の膜の重量およびグラフト後の膜の重量を測定して求めた。また、膜の強度は次の評価基準で評価した。

(膜の強度の評価基準)

A: ガス拡散電極の接合に必要な 165°C で 80 kg/cm^2 のプレス圧力に耐える。

【0047】

B: 上記プレス条件において膜の破れが生じることがある。

C: 上記プレス条件において膜の破れが生じる。

D: グラフト反応後に膜が著しく劣化し、以後の操作中に膜が破壊する。

比抵抗は、得られた膜の比抵抗を 1 N の塩化ナトリウム水溶液中で、マルチメーター(横河ヒューレットパッカード社製、LCRメーター4261)を用いて測定した。

【0048】イオン交換容量は、得られた膜を 1 N の塩酸水溶液に 50°C で10分間浸漬し、イオン交換水で洗浄したのち、 2 N の塩化ナトリウム水溶液に 50°C で5分間浸漬した。塩化ナトリウム水溶液中に放出された水素イオンを水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定し、膜のイオン交換容量を求めた。

実施例2~9および比較例1~6

実施例1で用いたフィルムおよびガンマ線の量を表1のように変更したほかは、実施例1と同様にして実施例2~9および比較例1~6の各膜を得た。

【0049】得られた各膜の物性を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。表1に示された結果から明らかなように、本発明の膜はわずかな放射線照射によって高いグラフト率を達成することが出来る。一方、比較例1~6で得られた膜は、グラフト率を上げることが出来ず、とくにPTFEに至っては、極端にグラフト率が低く、放射線量を増加させると電池への使用はおろか、物性の測定が出来ないほど脆くなってしまった。

【0050】また、実施例4と比較例3および比較例5とを比較すると、本発明膜はグラフト率がほぼ同一である場合であっても比抵抗が低く、電池の使用に適したものであることがわかる。さらに表1に示された結果から、本発明の膜は電池への使用に耐えうるだけの十分な強度を持っているが、比較例1~6で得られた膜は強度が不十分であり、電池には好ましくないものであることがわかる。

【0051】これらの理由は次のように考えられる。炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体のフッ素化されている部位は、放射線を照射するとラジカルが生成し、主として主鎖が切断され、かかるラジカル部位には重合性アルケニルベンゼンがグラフトする。

【0052】

【表1】

試 料	膜の種類	照射ガンマ線量(kGy)	グラフト率(%)	強度	比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	イオン交換 容量meq/g
実施例1	ETFE	2	24	A	212	1.3
実施例2	同上	4	34	A	129	1.6
実施例3	同上	6	40	A	69	1.7
実施例4	同上	8	50	A	40	1.9
実施例5	同上	10	54	A	32	2.0
実施例6	同上	20	61	A	6.8	2.7
実施例7	同上	20	47	A	18	2.3
実施例8	同上	25	88	A	15	2.7
実施例9	同上	100	115	B	14	2.7
比較例1	PTFE	25	15	C	82	1.0
比較例2	同上	100	*	D	*	*
比較例3	FEP	25	51	B	52	2.0
比較例4	同上	100	53	D	*	*
比較例5	PFA	25	53	C	78	2.0
比較例6	同上	100	49	D	*	*

ETFE：エチレン-四フッ化エチレン共重合体

PTFE：四フッ化エチレン樹脂

FEP：四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体

PFA：四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル
共重合体

*：試験中に膜が破損または消失し測定できなかった。

これに対し、フッ素化されていない部位は、放射線を照射するとラジカルが生成するが、生成したラジカルは再結合しやすく、分子間などで架橋構造が形成される。

【0053】本発明の膜の主鎖を形成する炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体は、フッ素化された部位とフッ素化されていない部位が両方存在する。よって、主鎖切断型ラジカルと分子間架橋型のラジカルとが同時に生成することにより、適度にラジカルを生成させつつ、切断と結合が起こり膜の強度も保つことが出来ると考えられる。

【0054】試験例1、2および比較試験例1、2、実施例6、実施例7、比較例3および市販のナフィオン膜（膜厚：100 μm 、イオン交換容量：0.91ミリ当量/グラム）を用いて図1に示すような電池を作製した。この電池は、イオン交換膜1をカーボンブラックおよび四フッ化エチレン樹脂からなるガス拡散電極2および3ではさみ、さらにその両側をカーボン製の集電体4、4で挟んで形成したものである。ガス拡散電極2および3の膜との接触面には、0.4mg/cm²の割合で白金が塗布されている。

【0055】この電池は、電池を構成する前記イオン交換膜1、ガス拡散電極2、3、集電体4、4を、フッ素樹脂のシート、汙紙、ステンレス板および汉紙の順で

つつみ、あらかじめ100℃に調節したホットプレスにセットした。100℃、20kg/cm²に設定して5分間、132.5℃、20kg/cm²で5分間、165℃、20kg/cm²に設定して5分間加圧し、その後圧力を80kg/cm²に増し、90秒間加圧して電池を得た。

【0056】次に、図2に示す評価装置を用いて、得られた電池の分極曲線を求めた。この評価装置は次のようにして作動させた。まず、水電解ガス発生器11を用いてポット13の水を電気分解し、酸素ガスおよび水素ガスを発生させる。酸素ガスはポット12を、水素ガスはポット13を通る。各ポットで水を含んだガスは、燃料電池10に各々供給される。余剰の水素ガスはポット14で捕集することができ、余剰酸素や生成した水は排出口15から排出される。ポット12および13は加温することができ、電池10に供給されるガス中の水蒸気量を調節することが可能である。補水用ポット16はポット13へ水を補充することが可能であり、また、水素ガスが（空気中の）酸素と反応することを防ぐため、ポット13には窒素ガスを導入できるようにチューブが接続してある。

【0057】電池10に負荷をかけて電池10の電圧変化を読み取り、分極曲線を描いた。負荷（電流密度）と

電圧との関係を図3に示す。なお、図3中、黒い菱形符号で示す試験例1は実施例6の高分子電解質膜を、白い方形符号で示す試験例2は実施例7の高分子電解質膜を、白丸で示す比較試験例1は比較例3の高分子電解質膜を、黒い方形符号で示す比較試験例2は市販のナフィオン膜を使用して作成された燃料電池の分極曲線を示す。

【0058】図3に示された結果から明らかなように、本発明の膜を用いて得られた電池は、電流密度を増加させても電池の電圧は余り低下せず、どのような電流密度であっても、高い電圧を示すことがわかる。一方、比較試験例では、電流密度0のときの電圧（オープン電圧）は比較的高いものの、電流密度を増加させると電圧が試験例と比較して低いことがわかる。

【0059】耐久試験例1および比較耐久試験例1
試験例1または比較試験例1で得られた電池を用い、試験例1において、電流密度を 0.7 A/cm^2 で一定にしたほかは試験例1と同様にして電池を運転して耐久性を評価した。その結果を図4に示す。図4に示された結果から明らかなように、本発明の膜からなる電池は長時間にわたって安定した電圧を示すことがわかる。また、測定後の電池を分解しても、膜には外見上の変化は見られず、イオン交換容量の変化もみられなかった。

【0060】これに対して、比較例の膜からなる電池は時間が経過するにつれて電圧が低下していくことがわか

る。また、かかる電池は20時間運転後には全く発電しなくなった。

【0061】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池用固体高分子電解質膜は、電池使用に十分な引っ張り強度を有し、柔軟性に優れ、電気抵抗が低く、極めて安価に作製できるので、高分子電解質型燃料電池に有効に用いられるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例の固体高分子電解質膜を用いて形成された高分子電解質型燃料電池の構成断面図である。

【図2】燃料電池の性能試験を実施した装置の説明図である。

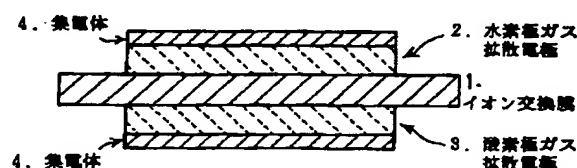
【図3】実施例および比較例の固体高分子電解質膜を用いて形成された高分子電解質型燃料電池の電池性能を示す出力電流密度と出力電圧の関係を示す線図である。

【図4】実施例および比較例の固体高分子電解質膜を用いて形成された高分子電解質型燃料電池の耐久試験を調べた経過時間と出力電圧の関係を示す線図である。

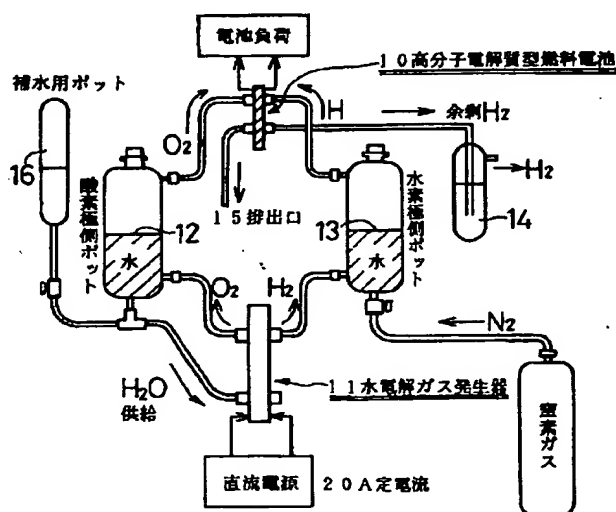
【符号の説明】

- | | | |
|-------------|-------------|---|
| 1：イオン交換膜 | 2：水素極ガス拡散電極 | |
| 3：酸素極ガス拡散電極 | 4：集電体 | 1 |
| 0：燃料電池 | | |
| 11：水電解ガス発生器 | 12、13：ポット | |

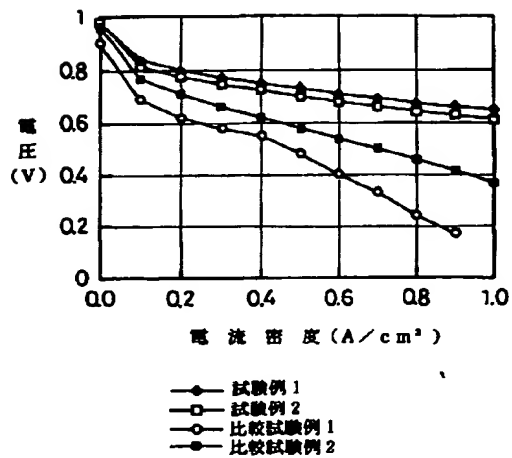
【図1】



【図2】

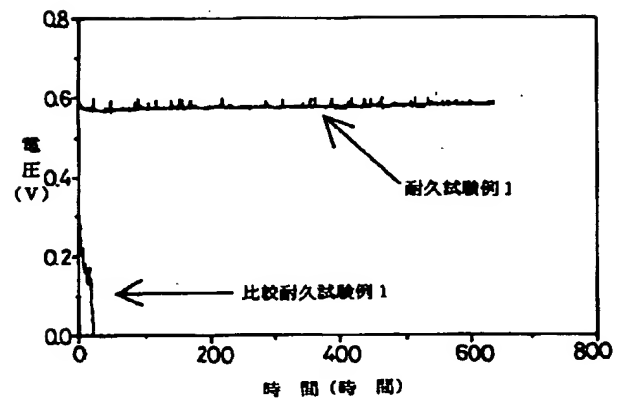


【図3】



使用電極：面積 10 cm^2
 触媒担持量：白金 0.77 mg/cm^2 、
 ルテニウム 0.23 mg/cm^2
 運転温度：70度
 運転温度：水素=1気圧、酸素=1気圧

【図4】



使用電極：面積 10 cm^2
 触媒担持量：白金 0.77 mg/cm^2 、
 ルテニウム 0.23 mg/cm^2
 運転温度：70度
 電流密度： 0.7 A/cm^2
 運転温度：水素=1気圧、酸素=1気圧